

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-056707

(43)Date of publication of application : 03.03.1989

(51)Int.Cl.

C08F 8/44

(21)Application number : 62-213753

(71)Applicant : SEKISUI PLASTICS CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1987

(72)Inventor : ISOMI KOICHI

(54) PRODUCTION OF WATER-ABSORPTIVE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain the titled resin outstanding in water-absorption characteristics and gel strength, useful as e.g. sanitary articles, by treating powdery water-absorptive resin using each specific aluminum compound and crosslinking agent in the presence of a polyhydric alcohol and water.

CONSTITUTION: The objective resin can be obtained by treating, in the presence of a polyhydric alcohol (e.g. ethylene glycol, propanediol, hexanetriol) and water, powdery water-absorptive resin carrying carboxyl or carboxylate group (e.g. polyacrylic acid, copolymer from acrylic acid and acrylic acid salt) using an aluminum compound reactive with said water-absorptive resin (e.g. aluminum hydroxide gel formed by reaction between an aluminum salt and aluminate) and a crosslinking agent having two or more functional groups reactive with said resin (e.g. ethylene glycol diglycidyl ether).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-56707

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 F 8/44識別記号
MHV庁内整理番号
7311-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭62-213753

⑰ 出 願 昭62(1987)8月26日

⑱ 発 明 者 磯 見 浩 一 奈良県大和高田市幸町7-12-102

⑲ 出 願 人 積水化成工業株式会社 奈良県奈良市南京終町1丁目25番地

⑳ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 多価アルコールおよび水の存在下に、カルボキシル基またはカルボキシレート基を有する粉末状吸水性樹脂を、該吸水性樹脂と反応し得るアルミニウム化合物および該吸水性樹脂と反応し得る2以上の官能基を有する架橋剤を用いて処理することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。
2. 吸水性樹脂が、ポリアクリル酸系吸水性樹脂である上記特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂の製造方法。
3. ポリアクリル酸系吸水性樹脂が、主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸アルカリ金属塩のモノマー単位を有する重合体である上記特許請求の範囲第2項記載の吸水性樹脂の製造方法。

4. アルミニウム化合物が、水酸化アルミニウムである上記特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂の製造方法。

5. 水酸化アルミニウムが、アルミニウム塩とアルミン酸塩、またはアルミニウム塩とアルカル金属水酸化物との反応により生成する水酸化アルミニウムゲルである上記特許請求の範囲第4項記載の吸水性樹脂の製造方法。

6. 架橋剤が、エポキシ化合物である上記特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は吸水性樹脂の製造方法に関し、より詳細には、吸水特性およびゲル強度に優れる吸水性樹脂を効率的に製造することができる吸水性樹脂の製造方法に関する。

<従来技術及び発明が解決しようとする問題点>
近年、衛生用品、医薬、化粧品、農業、食品、

土木建築、家庭用品等の分野で、吸水材および保水材として、水分を高度に吸収できる吸水性樹脂が利用されている。このような吸水性樹脂としては、架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポリビニルアルコール、架橋型ポリアクリル酸およびその塩、セルロース-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物等が知られている。また、吸水後のゲル強度および保水性を高めるため、アクリル酸やアクリル酸アルカリ金属塩と、上記モノマーと共重合性を有する架橋性モノマーとを共重合することによりゲル強度の大きな吸水性樹脂を製造する試みがある。しかしながら、反応系のpH等によっても、上記各アクリル酸系モノマーと架橋性モノマーとの反応性比が変動したりするため、共重合性に問題がある。また、均一な組成および架橋密度を有する吸水性樹脂を得たり、残留モノマー濃度を低下させるには、反応系の温度やpH等の調整を厳密に行なわなければならない、生産性を高めることが困難である。また、上記のように

して得られた含水ゲルを乾燥、粉碎して粉末状の吸水性樹脂を製造する場合、含水ゲルが親水性、保水性に富み、かつ架橋しているため、水分の脱離が容易でなく、乾燥工程において多大の熱量を必要とし経済的でない。さらには、上記の方法によると、架橋性モノマーの架橋度により吸水性樹脂のゲル強度が規定されるため、ゲル強度の小さな樹脂が得られた場合、吸水性樹脂のゲル強度および保水性を高めることが困難である。

また、上記酸系吸水性樹脂は、吸水速度を高めるため、通常粉末の形態で使用されるものの、吸水時に粉末の凝集（ママコ現象）が発生して水との接触面積が小さくなり吸水性樹脂本来の吸水性能を発揮できないという問題がある。

上記の問題を解決するため、粉末状ポリアクリル酸系吸水性樹脂を、水とメタノール等の親水性有機溶媒との混合溶媒に分散し、エチレングリコールジグリシジルエーテル等の架橋剤で架橋する方法（特開昭57-44827号公報参照）や、カルボキシ基を有する粉末状吸水性樹脂を多価グリシジルの

エーテル化合物等の架橋剤で架橋した吸水性樹脂が知られている（特開昭59-189103号公報参照）。

しかしながら、前者の方法によれば、メタノール等の有機溶媒を多量に使用するため、架橋処理後、多量の溶媒を除去するという不経済な工程を経るものであり、また有機溶媒を使用する関係上、工業的に安全に製造し難くコスト高となる。

また、後者の吸水性樹脂は、少量の架橋剤を粉末状吸水性樹脂等に直接添加しているため、前記架橋剤を粉末状吸水性樹脂の表面全体に均一に分布させることが困難であり、局部的に架橋過多あるいは架橋不足の部分が生じると共に、吸水過程でママコ現象が生じ易く、十分な吸水特性を示さないという問題がある。

また、吸水性能を高めると共に、経日変化や繰返し使用による吸水特性等の変化を小さくするため、カルボキシ基を有する吸水性樹脂の含水物を、ポリグリシジルエーテル化合物で架橋する方法が知られている（特開昭62-50305号公報参照）。

しかしながら、上記の方法によると吸水性樹脂

の水分含有量を特定の範囲に調整する必要があるだけでなく、特定量の水分を樹脂に均一に含有させることが工業的に困難である。また、吸水性樹脂が含水しているため、架橋工程において、吸水性樹脂の凝集物であるダマが発生し易く、均一に架橋処理することができないだけでなく、吸水性樹脂を収率よく得ることが困難である。また、水分含有量を特定の範囲に調整するため、有機溶媒を用いる逆相懸濁重合法を採用する必要があるだけでなく、用いた有機溶媒を除去する必要があり、経済的でないという問題がある。

<発明の目的>

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、低級アルコール等の有機溶媒を使用することなく、架橋処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマにならず均一に架橋処理することができると共に、吸水特性等が十分でない吸水性樹脂であっても、吸水速度、吸水量等の吸水特性、吸水後のゲル強度、保水性等に優れかつ使用時にママコ現象を生じない吸水性樹脂を効率的かつ安価に製造

できる吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

<問題を解決するための手段>

上記の問題点を解決するため、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、多価アルコールと水の存在下に、カルボキシ基またはカルボキシレート基を有する粉末状吸水性樹脂を、該吸水性樹脂と反応し得るアルミニウム化合物および該吸水性樹脂と反応し得る2以上の官能基を有する架橋剤を用いて処理することを特徴とするものである。そして上記の処理後、残余の水分を加熱等の手段により除去し、粉末の形状にて好適に使用される。

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される吸水性樹脂としては、カルボキシ基および/またはカルボキシレート基を有する重合体であればよく、例えば、澱粉-アクリルニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、カルボキシメチルセルロース、イソブチレン-無

水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸部分中和物、またはこれら重合体の架橋物等が例示される。上記吸水性樹脂のうち、特に、主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体または共重合体からなるポリアクリル酸系吸水性樹脂が好ましい。

上記の主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体または共重合体からなるポリアクリル酸系重合体としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アクリル酸-アクリル酸塩の共重合体等が挙げられる。上記アクリル酸塩およびポリアクリル酸塩の塩部分としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアミン塩、ピリジン塩等の有機塩基塩が例示できる。

これらの重合体は、必要に応じて、親水性等の特性を改質するために、アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等との共重合体であってもよい。また、

上記の重合体は、架橋したものが好ましく、架橋物の製造に際しては公知の架橋手段が採用できる。例えば、N-メチロールアクリルアミド等の架橋性モノマーと共に共重合した自己架橋型重合体の加熱による自己架橋とか、過硫酸カリウム等の酸化性を有する触媒を用いるとか、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート等の2個以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を重合の際に添加することにより行われる。上記重合体は、通常アクリル酸および/またはアクリル酸塩の水溶液に、必要に応じて他の共重合モノマーおよび上記の架橋剤を添加した後、重合させることにより製造され、重合後乾燥するとブロック状になるので、粉砕機により適当な粒径に粉砕される。粒径としては、タイラー(Tyler)標準篩において、好ましくは5~400メッシュ、さらに好ましくは10~200メッシュのものが使用される。なお、乳化重合または懸濁重合によると小さな球状のものが得られるが、さらに粉砕してもよい。

本発明で使用される多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオール(例えば、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール等)、ペンタンジオール(例えば、1,5-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール等)、ヘキサジオール(例えば、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール等)、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,3-ブタンジオール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール(例えば、1,2,6-ヘキサントリオール、1,3,5-ヘキサントリオール等)、トリエタノールアミン等のトリオール類；ペンタエリスリトール、ジグリセリン等のテトラオール類；グルコース、フラノース等のペンタオール類；ソルビット、マンニット等のヘキサオール類；ショ糖等のオクタオール類；上記化合物の低級アルキレンオキシド

付加物；低級アルキレンオキシドの共重合体等が例示される。これらの多価アルコール類は2種類以上を混合して用いてもよい。

上記低級アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド（以下、EOと記す）、プロピレンオキシド（以下、POと記す）、ブチレンオキシド等の炭素数2～4のアルキレンオキシドが挙げられ、これら低級アルキレンオキシドが付加した多価アルコール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール〔平均分子量（以下、MWと記す）：200、300、400、600、1000、2000、6000等〕、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール〔MW：200、400、1000、2000、4000等〕、グリセリンーEO付加物〔MW：400、600、1000、3000、4000等〕、グリセリンーPO付加物〔MW：400、600、1000、3000、4000等〕、グリセリンーEO（50）／PO（50）

た化合物を意味する。

上記の多価アルコールにおいて、好ましいものとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンーEO付加物、グリセリンーPO付加物、ペンタエリスリトールーEO付加物、ペンタエリスリトールーPO付加物、ソルビットーEO付加物等が挙げられ、さらに好ましくは、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、ヘキサントリオール、ポリエチレングリコールが挙げられる。

上記の多価アルコールの添加量は、吸水性樹脂に対して、0.01～50重量％であり、好ましくは0.1～20重量％の範囲であり、さらに好ましくは1～10重量％の範囲である。0.01

ランダム付加物〔MW：2600等〕、グリセリンーPO（80）ーEO（20）ブロック付加物〔MW：3000等〕、トリメチロールプロパンーEO付加物、トリメチロールプロパンーPO付加物、ペンタエリスリトールーEO付加物、ペンタエリスリトールーPO付加物、ソルビットーEO付加物等が例示される。低級アルキレンオキシドの共重合体としては、ランダム共重合体およびブロック共重合体が含まれ、例えば、ポリプロピレングリコールのEO付加物〔MW：2400、3100、4000等〕が例示できる。

なお、上記化合物中、例えば、グリセリンーEO（50）／PO（50）ランダム付加物とは、EO50重量％およびPO50重量％の混合物（重量％はいずれも全アルキレンオキシド基準）とグリセリンとを反応させてランダムに付加させた化合物を意味し、グリセリンーPO（80）ーEO（20）ブロック付加物とは、グリセリンにPO80重量％を付加し次いでEO20重量％（いずれの重量％も前記と同じ意味）を付加させ

重量％未満では添加効果がみられず、また50重量％を越えると吸水能力の低下または粉末の流動性の低下等が生じ好ましくない。

なお、上記多価アルコール類において、低級アルキレンオキシドが付加していない化合物を用いて得られた吸水性樹脂は、吸水前の粉末状吸水性樹脂の流動性が極めて良好である。

また上記多価アルコールと共に用いられる水は特に限定されず、例えば、イオン交換水、蒸留水、水道水等が使用でき、使用される水の量は、アルミニウム化合物を溶解または分散させるに足りる量またはそれ以上であればよく、通常、アルミニウム化合物に対して、1～10倍量（重量）、好ましくは1～8倍量（重量）、さらに好ましくは2～6倍量（重量）程度用いられる。

また、アルミニウム化合物としては、吸水性樹脂のカルボキシ基またはカルボキシレート基と反応し得るアルミニウム化合物であればよく、これらアルミニウム化合物は該吸水性樹脂の表面の架橋剤として作用する。上記アルミニウム化合物と

しては、例えば、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、りん酸アルミニウム、酢酸アルミニウム等のアルミニウム塩；水酸化アルミニウム；アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム-第3級-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド等が挙げられ、2種以上を混合して用いてもよい。中でも水酸化アルミニウムゾル、特に、沈澱直後の水酸化アルミニウムゲルの状態で架橋反応に使用すると、反応性が高く、吸水性をさほど損なうことなくゲル強度を上げることができ、また不要な残留物を生ずることがない。上記ゾル、ゲルの状態は水の存在下でアルミニウム塩とアルミン酸塩またはアルミニウム塩とアルカリ金属水酸化物との反応で好適に得られる。

上記アルミニウム化合物は、吸水性樹脂に対して0.1~40重量%、好ましくは0.2~20重量%、さらに好ましくは0.25~10重量%添加される。添加量が0.1重量%未満では架橋が不十分でマッコ現象等の防止が図れず、また添

シ化合物等が例示される。上記架橋剤のうち、反応性等の点から、エポキシ化合物が好ましい。

上記架橋剤は、所望する吸水特性、ゲル強度等に応じて適宜量使用されるが、吸水性樹脂100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部使用される。架橋剤の量が0.01重量部未満では架橋による効果が顕著に現れないばかりか、架橋処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してグマ状の塊となり、均一に処理することが困難となる。また、10重量部を越えると架橋密度が大きくなり吸水倍率が低下する。

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、多価アルコールと水の存在下に、カルボキシ基および/またはカルボキシレート基を有する粉末状吸水性樹脂を、該吸水性樹脂と反応し得るアルミニウム化合物および該吸水性樹脂と反応し得る2以上の官能基を有する架橋剤とにより処理することにより行われる。より具体的には、例えば、多価アルコールおよび水の存在下に、粉末化された前記吸水性樹脂と前記のアルミニウム化合物および架橋剤と

加量が40重量%を越えると表面の架橋が過度となり吸水量が低下する。

また、吸水性樹脂と反応し得る2以上の官能基を有する架橋剤は、吸水性樹脂のカルボキシ基および/またはカルボキシレート基と反応し得るものであればよい。上記架橋剤としては、グルタルアルデヒド、グリオキザール等のアルデヒド化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等のハロエポキシ化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等のエポキ

を混合し乾燥することによりなされ、例えば、混合機に上記の樹脂を加え、攪拌しながら、所望量の多価アルコールとアルミニウム化合物と架橋剤とを水に溶解または分散させた液を添加またはスプレーし、充分に混合した後、乾燥器で乾燥することにより吸水性樹脂が製造される。また、多価アルコール、アルミニウム化合物および架橋剤の水溶液または分散液を各々調製し、これらを該樹脂に同時に、または多価アルコール液、アルミニウム化合物液および架橋剤液を適宜の順序で添加する方法であってもよい。

上記混合手段は、特に限定されず、ナウターミキサー、リボンブレンダー、コニカルブレンダー、ヘンシェルミキサー、ライカイ器等の慣用の混合機が使用できる。

上記の処理がされた後、残余の水分は加熱乾燥等の手段により除去されるが、高沸点成分である多価アルコールは吸水性樹脂に残存する。

上記の工程において、アルミニウム化合物の架橋反応温度は特に限定されないが、通常、室温か

ら100℃、好ましくは室温から60℃で行われ、反応時間は1~120分、好ましくは2~30分である。また、前記架橋剤による吸水性樹脂の架橋は、架橋剤の種類、所望する吸水特性およびゲル強度等に応じて、適宜の温度で行なうことができるが、通常、アルデヒド化合物の場合は50~250℃、好ましくは70~200℃、イソシアネート化合物の場合は0~200℃、好ましくは室温~150℃、ハロエポキシ化合物の場合は30~200℃、好ましくは50~150℃、エポキシ化合物の場合は50~250℃、好ましくは70~200℃の温度で行なわれる。

また、乾燥は慣用の乾燥器、例えば、熱風循環乾燥器、減圧乾燥器等を用い、室温~150℃、好ましくは70~120℃にて行われる。なお、前記架橋反応に適した温度で上記乾燥工程と架橋工程とを同時に行なってもよい。さらに、混合時の流動性、架橋特性等を改良するために、塩化カルシウム、硝酸亜鉛等を添加してもよい。

なお、架橋剤を用いることなく、多価アルコー

ルと水の存在下に、上記アルミニウム化合物にて処理すると、吸水速度、吸水量等の吸水特性に優れた吸水性樹脂が得られるものの、得られた吸水性樹脂は吸水後のゲル強度および保水性が未だ十分でない。また、多価アルコールやアルミニウム化合物の不存在下に架橋剤を用いて架橋処理すると、架橋処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状になり、均一に架橋処理することが困難である。これに対して、多価アルコールと水の存在下に、アルミニウム化合物および架橋剤を用いて吸水性樹脂を処理することにより、架橋処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状になることがなく、均一に架橋処理することができ、吸水速度、吸水量等の吸水特性、吸水前の流動性等に優れるだけでなく、特にゲル強度および保水性に優れる吸水性樹脂を製造することができる。また、吸水性樹脂に予め架橋構造を導入することなく、上記処理により事後的に架橋構造を導入することができるので、ゲル強度等が十分でない吸水性樹脂であっても、上記処理に付すことにより、上記特性、

特にゲル強度および保水性に優れた吸水性樹脂を製造することができる。

なお、本発明において使用される処理液の調製法のうち好ましい実施態様は、以下の通りである。

(A) アルミニウム化合物として、塩化アルミニウムとアルミン酸アルカリ金属塩、例えば、アルミン酸ナトリウムを用いる場合

- (1) 水に所定量の塩化アルミニウム・6水塩を攪拌しながら添加し溶解させる。
 - (2) 次に、攪拌しながら所定量のアルミン酸ナトリウムを徐々に添加する。
 - (3) 直ちに白濁し水酸化アルミニウムが生成し、一旦は粘度が非常に上昇し流動性を失うが、攪拌を継続すると再び流動性をもち粘稠な液となる。通常、20分以上攪拌するのが好ましい。
 - (4) この液に所定量の多価アルコールおよび架橋剤を添加し、攪拌して均一な液とすることにより、処理液が調整される。なお、多価アルコールおよび架橋剤は、当初の水に添加しておいてもよい。
- (B) アルミニウム化合物として、塩化アルミニ

ウムとアルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウムを用いる場合

- (1) 水に所定量の水酸化ナトリウムを溶解させる。
- (2) 次に、攪拌しながら所定量の塩化アルミニウム・6水塩を徐々に添加する。
- (3) 以下、上記(A)の(3)および(4)と同様に処理する。

このようにして調整された処理液は、該処理液100重量部に対して、粉末状吸水性樹脂100~750重量部、好ましくは150~500重量部の割合で使用するのが好ましい。また、上記の処理液は、静置すると水酸化アルミニウムが沈降し分離するので、使用時には攪拌し分散させた状態で使用するのが好ましい。

本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は粉末状で使用され、その粒子径は、タイラー標準篩において5~500メッシュ程度、好ましくは10~200メッシュである。又、必要に応じて、微粉末シリカ、滑石等の流動性補助剤、増量剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、香料、着色剤、消

臭剤などの添加剤を含有させて使用してもよい。

<発明の作用及び効果>

以上のように、本発明の吸水性樹脂の製造方法によれば、多価アルコールと水の存在下に、カルボキシ基および／またはカルボキシレート基を有する粉末状吸水性樹脂を処理するので、処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状にならず、均一に架橋処理することができ、優れた吸水性能を有する吸水性樹脂を製造することができる。より詳細には、本発明の方法により得られた吸水性樹脂は、例えば、水のみならず塩類を含有する溶液、例えば尿、血液等の人体排出液等に対しても高い吸水量および吸水速度を示し、速やかに尿、血液等を吸収することができる。また、吸水後のゲル強度が著しく高いので安定した形状で水分を保持でき、保水性に優れる。さらに吸水時にママコ現象を起すことがないので、吸水速度を著しく速めることができる。しかも、ゲル強度等の特性が十分でない吸水性樹脂であっても、上記処理に付すことにより、ゲル強度を著しく高めることができ

る。

また、本発明の吸水性樹脂の製造方法によれば、吸水性能等に優れた吸水性樹脂を効率的かつ安価に製造することができる。すなわち、本発明の製造方法によれば、架橋工程にアルコール等の有機溶媒を多量に使用せず、溶媒の回収工程等を必要とせず、多価アルコールと水の存在下に、アルミニウム化合物および架橋剤を用いて架橋することにより、性能が十分でない吸水性樹脂であってもゲル強度等を高めることができるので、吸水性樹脂を構成する重合体の製造に際しては、生産性を高める製造方法が採用できるだけでなく、架橋処理工程でダマを生じることなく均一に架橋処理することができ、コストの低減が図れ、簡便な操作で安全かつ工業的に吸水性樹脂を製造することができる。

上記のような利点を有するので、本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は種々の用途に利用でき、吸水量および吸水速度が高く、吸水後の保水性およびゲル強度に優れるので、例えば、紙おむ

つ、生理ナプキン、生理タンポン、紙タオル等の衛生材料、湿布剤の保水材等の医療品材料、種子の発芽助剤、土壌の保水材等の農業用材料、内袋材の結露防止材等の建築用材料、化粧品、香料などの保水材等の化粧品用材料等に利用することができる。

<実施例>

以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、％は特に明示のない限り重量％を示す。

また、吸水性樹脂の性能試験は次の方法により行なった。

a) 吸水量の測定

ひだ折りした市販のコーヒーフィルタに試料(X g)を入れ、0.9%食塩水に一定時間浸漬した後、コーヒーフィルタを含めて重量(Y g)を測定する。一方、予め、吸水したコーヒーフィルタ自体の重量(Z g)を測定しておき、下記の式から吸水量(倍)を求めた。

$$\text{吸水量(倍)} = (Y - Z) / X$$

b) ゲル強度の測定

200 mlのビーカーに0.9%食塩水97.5 gを加え、マグネチックスタラーで攪拌しながら、吸水性樹脂2.5 gを添加してゲル化させる。生成したゲルを24時間放置した後、直径3/16インチから直径が1/16インチずつ大きくなったJIS規格玉軸受用鋼球を順次ゲル表面に載せ、ゲル内に沈降するまで継続する。但し、沈降しなかった鋼球は除去してから次の鋼球を載せる。このようにして、沈降しなかった鋼球の最大直径をもってゲル強度とした。

供試吸水性樹脂の調製

80%アクリル酸75重量部、48.6%水酸化ナトリウム54.9重量部およびイオン交換水56.1重量部を混合して中和度80%のアクリル酸塩水溶液を調製した。

上記アクリル酸塩水溶液1023 gが収容された容器を真空置換した後、1%過硫酸アンモニウム33 gを添加し混合した。得られた混合液を、

縦4 cm、横20 cm、高さ15 cmの箱型容器(SUS製、内面テフロンコート)に注入し、60℃のウォーターバスを用いて30分間加熱することにより、重合途中の粘濁液を得ると共に、得られた粘濁液を表面温度130℃のドラムドライアへ投入することにより重合の完結と乾燥とを同時に行なった。得られたフレーク状の樹脂をピンミルで粉砕した後、分級し、16~145メッシュの粉末状吸水性樹脂を得た。なお、粉末状吸水性樹脂の含水量は8.8%であった。

実施例1~7および比較例1~3

得られた粉末状吸水性樹脂を、表に示す組成を行す処理液を所定量用い処理した。すなわち、粉末状吸水性樹脂に対して、表に示される処理液を高速度攪拌しながら添加し、2~3分間攪拌後、樹脂を乾燥器にて含水率が約7%になるまで乾燥した。

なお、上記処理液において、水酸化アルミニウムゲルは、塩化アルミニウム・6水塩とアルミン酸ナトリウムとで調製したもの(実施例1および

比較例1、2)と、塩化アルミニウム・6水塩と水酸化ナトリウムとで調製したもの(実施例2~7)とを用いた。また比較例においては、架橋剤を含まない処理液(比較例1)、多価アルコールを含まない処理液(比較例2)およびアルミニウム化合物を含まない処理液(比較例3)を用いた。処理液の組成とその使用量および得られた吸水性樹脂の特性を表に示す。

(以下、余白)

表

| | 処 理 液 の 処 方 | | | | | | 吸水性樹脂100 重量部に に対する処理液使用量 (重量部) | 吸水量 (倍) | | | ゲル強度 (インチ) |
|------|-------------|------------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------|--------------------------------------|---------|-----|-----|---------------|
| | 水 | 塩化アルミニ ウム・6水塩 | アルミン酸 ナトリウム | 20%水酸化 ナトリウム | 多価アルコール の種類と使用量 | 架橋剤の種 類と使用量 | | 経過時間 | | | |
| | | | | | | | | 3分 | 10分 | 60分 | |
| 実施例1 | 85 | 8 | 8 | - | PEG-2000 15 | EGDGE 0.3 | 50 | 47 | 56 | 59 | 20/16 |
| 実施例2 | 59 | 8 | - | 20 | 1,3-BD 10 | EGDGE 0.3 | 47 | 42 | 51 | 55 | 24/16 |
| 実施例3 | 61 | 8 | - | 18 | 2-M-2,4- PD 10 | EGDGE 0.3 | 47 | 48 | 59 | 60 | 16/16 |
| 実施例4 | 25 | 4 | - | 9 | 1,3-BD 10 | EGDGE 0.2 | 23 | 51 | 67 | 69 | 10/16 |
| 実施例5 | 85 | 16.4 | - | 43 | 2-M-2,4- PD 15 | EGDGE 1.0 | 60 | 50 | 58 | 62 | 24/16 |
| 実施例6 | 85 | 8 | - | 20 | PEG-2000 15 | EGDGE 2.5 | 50 | 41 | 49 | 52 | 24/16 |
| 実施例7 | 85 | 8 | - | 18 | 1,5-PD 15 | PGPGE 0.5 | 50 | 45 | 53 | 55 | 22/16 |
| 実施例8 | 52 | 8 | - | 20 | 1,3-BD 20 | EGDGE 1.5 | 47 | 38 | 44 | 48 | 8/16 |
| 比較例1 | 85 | 8 | 8 | - | PEG-2000 15 | - | 50 | 48 | 61 | 61 | <3/16 |
| 比較例2 | 85 | 8 | 8 | - | - | EGDGE 0.3 | 処理時に凝集物であるダマが発生 | | | | |
| 比較例3 | 85 | - | - | - | PEG-2000 15 | EGDGE 0.3 | 処理時に凝集物であるダマが発生 | | | | |

多価アルコールの種類と使用量の欄中、PEG-2000は分子量2000のポリエチレングリコール、1,3-BDは1,3-ブタンジオール、2-M-2,4-PDは2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,5-PDは1,5-ペンタンジオールを示す。
架橋剤の種類と使用量の欄中、EGDGEはエチレングリコールジグリシジルエーテル、PGPGEはポリグリセリンポリグリシジルエーテルを示す。

表に示されるように、架橋剤を含まない処理液で処理したものは、ゲル強度が小さいものであった。また、多価アルコールやアルミニウム化合物を含まない処理液で処理したものは、処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状になり、均一に処理することができないだけでなく、吸水量およびゲル強度を測定することが困難であった。

これに対して、実施例1～7の処理液で処理した吸水性樹脂は、いずれも吸水量およびゲル強度が大きいものであった。また、処理液による処理工程において、実施例のものは、いずれも粉末状吸水性樹脂が凝集することなく、均一に架橋処理することができ、効率的に吸水性樹脂を製造し得ることが判明した。

特許出願人 積水化成工業株式会社

代理人 弁理士 堀 井 弘 勝



(ほか1名)

This Page Blank (uspto)